

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-234592

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数8(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-34690  
(22)出願日 平成4年(1992)2月21日

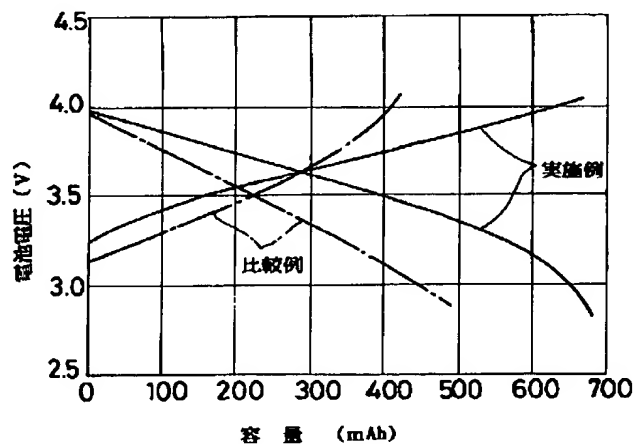
(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 小林 茂雄  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 原口 和典  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 森垣 健一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池並びにその負極活物質

(57)【要約】

【目的】 放電容量の良好な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 非水電解液と、充放電可能な正極と負極とを備えた非水電解液二次電池において、負極活物質として表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液と、充放電可能な正極と負極とを備えた非水電解液二次電池において、負極活物質として表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記炭素材料として球状黒鉛を用いることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記黒鉛として収率95～80%の賦活処理を施した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記黒鉛として水蒸気を5～15体積%含む混合ガス雰囲気中、750～900℃、30分～1時間の処理条件で賦活処理を施した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 黒鉛からなる非水電解液二次電池用負極活物質であって前記黒鉛として表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする非水電解液二次電池用負極活物質。

【請求項6】 上記炭素材料として球状黒鉛を用いることを特徴とする請求項5記載の非水電解液二次電池用負極活物質。

【請求項7】 上記黒鉛として収率95～80%の賦活処理を施した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする請求項5又は6記載の非水電解液二次電池用負極活物質。

【請求項8】 上記黒鉛として水蒸気を5～15体積%含む混合ガス雰囲気中、750～900℃、30分～1時間の処理条件で賦活処理を施した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする請求項5乃至7の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極活物質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池とその負極活物質に関するものである。

【0002】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小形、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まってきている。このような観点から、非水系二次電池、とくにリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

## 【0003】

【従来の技術】 従来、前記リチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどが用いられている。これらの正極と、リチウム負極および有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般にこのような負極活物質にリチウム金属を用いた二次電池では、充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や活物質と電解

液の副反応といった課題が二次電池化への大きな障害となっていた。

【0004】 このため、層状化合物のインターカレーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めており、高結晶性の黒鉛層間化合物が非水電解液二次電池の負極活物質として用いられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従来例のように、高結晶性の黒鉛を負極活物質として用いた場合、例えばコークスの高温焼成体などは200mAh/g程度の低い放電容量しか得られなかった。更には、電池構成時に高結晶性の黒鉛が電解液に接触し、電解液が分解してガスが発生し、電池内圧が上昇するという課題を有していた。

【0006】 本発明は、上記のような従来の課題を解決するもので、負極活物質として表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を用いることにより、高容量を有し、しかも電解液の分解が少ない非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 これらの課題を解決するため本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液と、充放電可能な正極と負極とを備えた非水電解液二次電池において、負極活物質として表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする。

【0008】 また、本発明の非水電解液二次電池用負極活物質は黒鉛からなる非水電解液二次電池用負極活物質であって前記黒鉛として表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を用いることを特徴とする。

【0009】 尚、前記炭素材料としては球状黒鉛を用いるのが好ましい。また、前記賦活処理条件と放電容量との間には次に説明するような関係がある。図3に炭素収率と放電容量の関係曲線を示す。収率とは賦活処理の程度を示す因子で賦活ガスの種類と組成、賦活温度、賦活時間によりきまる。即ち、炭素と賦活ガスとの反応により一酸化炭素と水素が発生して炭素の重量が減少する。その炭素の残量を収率で表現している。図3から収率80～95%であれば放電容量が優れていることがわかる。縦軸の容量は後記する実施例の電池構成によって得られた放電結果である。収率80～95%が優れている理由は、80%未満では黒鉛の層状構造部が破壊されリチウムのインタカレートする部分が減少し、一方95%を越えると表面の微細構造の成長が少ないためである。

【0010】 図4に収率と賦活時間の関係を示す。図4は水蒸気を5～10体積%含む二酸化炭素の混合ガス雰囲気中の収率と賦活時間の関係を示す。斜線部Aが放電容量の高い部分である。即ち、斜線部は放電容量が550mAh以上の領域である。この図から賦活処理条件は賦活温度750～900℃、賦活時間30分～1時間で高容量を示すことが明らかである。

## 【0011】

【作用】前記賦活処理を施された黒鉛を負極に用いると、この黒鉛にインタカレートおよびデインタカレートするリチウム量が多くなり高容量の非水電解液二次電池を実現することができると共に、黒鉛と電解液の接触による電解液の分解が少なくなり電池内圧の上昇が少ない非水電解液二次電池を実現することができる。

【0012】本発明の黒鉛が高容量である理由は、賦活により炭素表面が浸食され、表面に微細孔構造ができることにより黒鉛の層状構造の層間にリチウムがインタカレート、デインタカレートしやすくなり、その量が増えるからである。

## 【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図を参照しながら説明する。

【0014】まず、炭素材料の賦活処理法を以下のようにして行い、負極活物質を得た。賦活される炭素材料としては2800℃で焼成した黒鉛化の高い層状構造をした球状黒鉛を用いた。賦活ガスは水蒸気を10体積%含む二酸化炭素を用いた。処理温度は800℃、処理時間は1時間の処理条件で賦活処理を行った。

【0015】図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されて収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケースの底部1に接続されている。7は絶縁リングで極板群の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正、負極板、電解液等について詳しく説明する。

【0016】正極は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CoCO}_3$ とを混合し、900℃で10時間焼成して合成した $\text{LiCoO}_2$ の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて、ペースト状にした。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.19mm、幅40mm、長さ250mmの極板とした。合剤重量は5gであった。

【0017】負極は前述した本発明の賦活処理を施した球状黒鉛を用いる。本発明の黒鉛100重量部にフッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて、ペースト状にした。このペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.20mm、幅40mm、長さ260mmの極板とした。合剤重量は2.5gであった。 \*

\* 【0018】そして、正、負極板それぞれにリードを取りつけ、厚さ0.025mm、幅46mm、長さ700mmのポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内に収容した。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶解したものをを用いた。

## 【0019】比較例

負極に2800℃で熱処理を施した黒鉛化の高い層状構造の球状黒鉛を用いたこと以外は前記実施例の電池と同一条件で構成を行い、比較例の電池とした。

【0020】上述の実施例の電池および比較例の電池を充放電電流100mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件で定電流充放電試験を行った。その10サイクル目の充放電曲線の比較を図2に示した。

【0021】図2より明らかなように、本実施例の電池は650mAhの高い容量を示した。これに対して比較例の電池は450mAhの少ない容量を示した。

【0022】さらに本発明の電池と比較例の電池を比べると、電池組み立て時の電池内圧に大きな差があった。即ち、本発明の電池では1気圧で内圧の上昇が見られないが、比較例では13気圧と高い内圧を示した。

【0023】以上のように本実施例によれば表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を負極に用いることにより、高容量で且つ電解液との接触によるガス発生が少ない非水電解液二次電池が実現できる。

## 【0024】

【発明の効果】本発明は、負極として表面を賦活処理した炭素材料からなる黒鉛を用いることにより、高容量で且つ電解液との接触によるガス発生が少ない非水電解液二次電池を提供できるという効果を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明と従来例の円筒形非水電解液二次電池の縦断面図

【図2】本発明と従来例の電池の10サイクル目の充放電曲線の比較を示す図

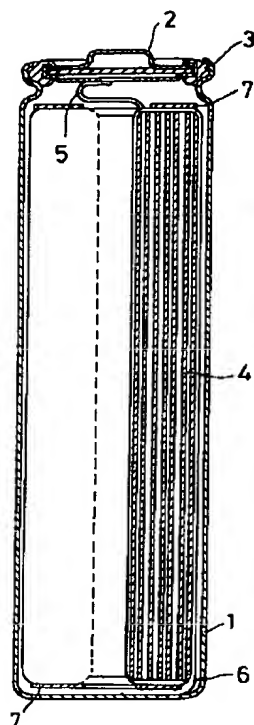
【図3】電池放電容量と収率の関係を示す図

【図4】水蒸気混合ガス雰囲気における収率と賦活時間の関係を示す図

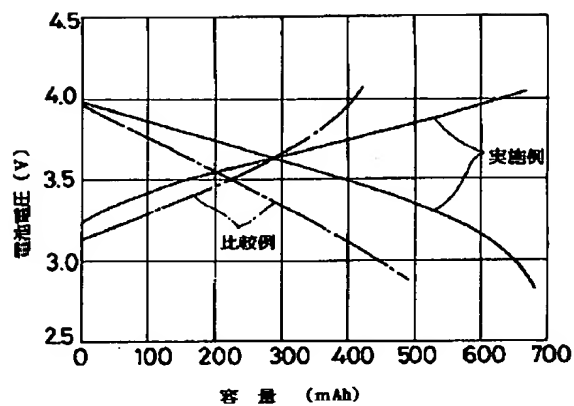
## 【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

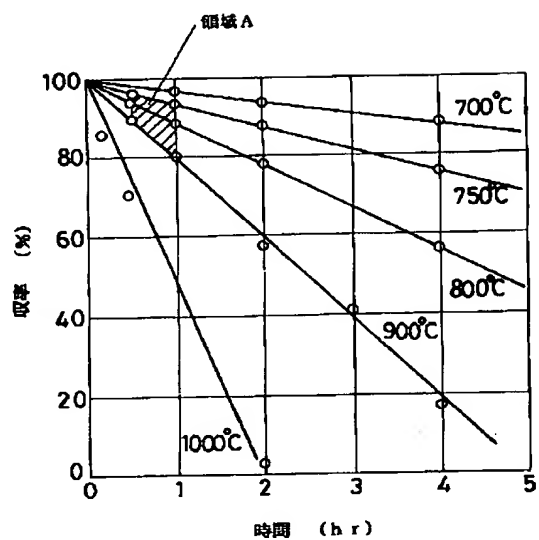
【図1】



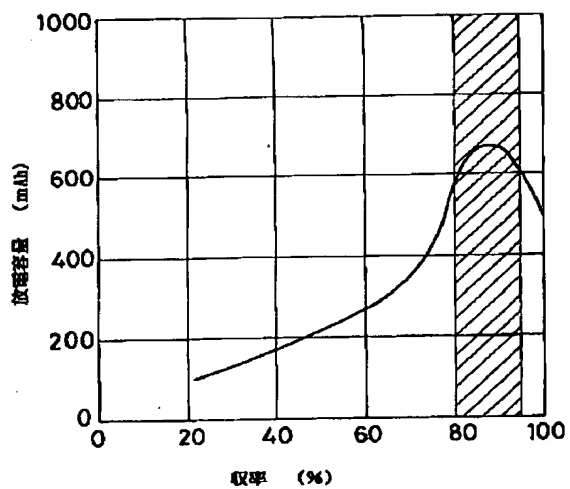
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 璋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

- (11) 5-234591 (A) (43) 10.9.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-37973 (22) 25.2.1992  
 (71) FUJI ELECTROCHEM CO LTD (72) TOMOYA MURATA(4)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01M4/50, H01M4/06, H01M6/16

**PURPOSE:** To restrain the generation of gas without pre-discharge, and reduce the dispersion of discharge capacity of a completed battery.

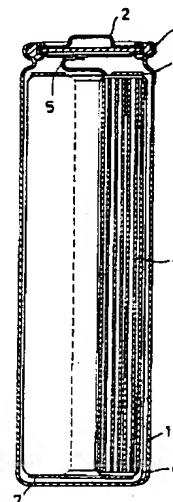
**CONSTITUTION:** In a nonaqueous electrolyte battery, in which a positive electrode having a main component of manganese dioxide is used, and nonaqueous electrolyte, including ethylene carbonate or propylene carbonate, is used as a solvent; calcium iodide, of a small quantity of a range of 0.2-5.0 to 100 of manganese dioxide in a mole ratio, is added to the manganese dioxide previously.

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL**

- (11) 5-234592 (A) (43) 10.9.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-34690 (22) 21.2.1992  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) SHIGEO KOBAYASHI(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, having high capacity and little gas generation due to the contact with an electrolyte, by using graphite, a surface of which is activation-treated as negative electrode active material and which is composed of carbon material.

**CONSTITUTION:** In a positive electrode, acetylene black, graphite, and a fluoro-resin system binding agent is mixed into the powder of  $\text{LiCoO}_2$ , and paste, suspended in a carboxymethyl cellulose aqueous solution, is applied to both surfaces of aluminum foil to be dried and rolled to make an electrode plate. In a negative electrode, negative electrode active material, in which nodular graphite is treated for one hour at 800°C in activation gas composed of carbon dioxide including steam, and a binding agent and the aqueous solution, the same as the positive electrode, are used to make paste then applied to and rolled on both surfaces of copper foil for making the electrode plate. Leads 5 and 6 are fitted to the electrode plates respectively, and spirally wound via separators to be housed in a battery case 1. An electrolyte is used by melting perchloric acid lithium into an equal capacity mix solvent of ethylene carbonate.

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

- (11) 5-234593 (A) (43) 10.9.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-41956 (22) 31.1.1992  
 (71) SONY CORP (72) MASAYUKI KAGEYAMA  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, sufficiently keeping pressurization in a battery inside, and having good electric contact, excellent heavy loading characteristic in high capacity and also in a high temperature characteristic.

**CONSTITUTION:** As negative electrode material to be contained in negative electrode pellets 2; carbonaceous material; having a plane interval of (002) plane of 3.70 Å or more, a true density of less than 1.70g/cm<sup>3</sup>, and no heating peak at 700°C or more in differential thermal analysis in an air current, and material; composed of other carbonaceous material causing cubical expansion by doping lithium; are used. The coefficient of cubic expansion, generated when the negative electrode pellet 2 is charged, is regulated in a proper range.

